

## Ungeladene Bruchstücke aus einfachen aromatischen Molekülen bei Elektronenstoß

H. GENZEL und O. OSBERGHAUS \*

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **22 a**, 331–334 [1967]; eingegangen am 20. Oktober 1966)

A mass spectrometer was used to study the primary neutral fragments produced by 200 eV electrons from  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$  and  $C_6H_5CH_3$  at pressures of  $10^{-5}$  torr. In the case of  $C_6H_6$  an attempt was made to measure quantitatively the relative production rates of different neutral fragments and to determine the relative importance of ionic and neutral decays. Ionisation potentials of  $C_6H_5$ ,  $C_6H_4$  and  $C_6H_2$  were measured.

Beim Beschuß von Molekülen mit Elektronen hinreichender Energie entstehen ungeladene und ionisierte Bruchstücke. Die Ionen sind leicht meßbar, während wir über die neutralen Fragmente aus direkten Messungen der Primärprodukte wenig wissen. Neutrale Bruchstücke können entstehen: 1. durch Zerfall eines angeregten Molekülions, also als Komplementärmasse zu einem Ion des Massenspektrums, 2. durch Zerfall eines angeregten Moleküls, wobei die Anregungsenergie des Moleküls durchaus über seiner Ionisierungsschwelle liegen kann<sup>1</sup>.

In früheren Arbeiten<sup>2–4</sup> ist über eine Versuchsanordnung berichtet worden, die die massenspektrometrische Bestimmung der primären neutralen Zerfallsprodukte von Molekülen unter Elektronenbeschuß in qualitativer und halbquantitativer Weise bei Gasdrücken von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Torr gestattet. Bei diesen niedrigen Drücken sind Folgereaktionen der primären Bruchstücke im Gasraum ausgeschlossen, nicht vermeiden lassen sich allerdings Wandstöße. Nach den früheren Untersuchungen an gesättigten Kohlenwasserstoffen wird in dieser Arbeit über die Fragmentierung von Benzol, Fluorbenzol und Toluol bei einer Elektronenenergie von 200 eV berichtet. Einige der Ergebnisse sind in vorläufiger Form schon in<sup>4</sup> mitgeteilt worden.

## Versuchsanordnung und Meßverfahren

Eine detailliertere Beschreibung von Apparatur und Meßverfahren findet sich in<sup>2</sup>. Das Gas wird aus einer ZACHARIAS-Dusche als — allerdings nur mangelhaft ausgebildeter — Molekularstrahl in den Elektronenstoßraum eingeschossen und nach einer

Laufstrecke von einigen cm an einer Kühlfalle zum größten Teil ausgefroren. In diesem „Stoßraum“, in dem ein Druck von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Torr herrscht, werden die Moleküle durch einen mit 32 Hz rechteckförmig gepulsten Elektronenstrahl von 200 eV Energie fragmentiert. Dieser erste Elektronenstrahl hat eine mittlere Stromstärke von 10 mA und verläuft senkrecht zum Molekularstrahl. Ein Teil der neutralen Fragmente, im allgemeinen ein kompliziertes Gemisch von chemisch stabilen Verbindungen und Radikalen, gelangt direkt oder über Wandstöße in die unmittelbar benachbarte Ionenquelle eines Massenspektrometers („Ionisierungsraum“). Der Abstand des Elektronenstrahls im Ionisierungsraum (Energie 50 eV) von der durch Molekularstrahl und ersten Elektronenstrahl gebildeten „Ebene“ ist etwa 10 mm. Auf geeignetem Potential befindliche Netze zwischen den beiden Elektronenstrahlen verhindern, daß Ionen oder Elektronen aus dem Stoßraum in die Ionenquelle gelangen. Mit Hilfe der Modulation des ersten Elektronenstrahls können die Ionen, die aus neutralen Fragmenten entstehen, von solchen Ionen unterschieden werden, die im Ionisierungsraum unmittelbar aus den eingelassenen Gasmolekülen gebildet werden. Da die Gasdichte im Ionisierungsraum nur um etwa eine Größenordnung kleiner ist als im Stoßraum, liegen die störenden Ionen gleichströme im allgemeinen um mehrere Zehnerpotenzen über dem Wechselstromsignal.

Zur Identifizierung der neutralen Bruchstücke können ihre Ionisierungspotentiale (IP) dienen, die in der Mehrzahl der Fälle nach der  $\Delta V$ -Methode<sup>5</sup> mit Kr oder  $C_2H_2$  als Bezugssubstanz bestimmt wurden.

\* Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

<sup>1</sup> R. L. PLATZMAN, Rad. Res. **17**, 419 [1962].

<sup>2</sup> D. BECK u. O. OSBERGHAUS, Z. Physik **160**, 406 [1960].

<sup>3</sup> D. BECK u. A. NIEHAUS, J. Chem. Physics **37**, 2705 [1962].

<sup>4</sup> D. BECK, Disc. Faraday Soc. **36**, 56 [1964].

<sup>5</sup> J. W. WARREN, Nature London **165**, 811 [1950].



Die quantitative Messung der relativen Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung der verschiedenen neutralen Fragmente wurde nur im Fall des Benzols versucht. Sie erfordert 1. eine Analyse des in der Ionenquelle vorliegenden Fragmentgemischs und 2. einen Rückschluß von der Dichte eines Fragments im Ionisierungsraum auf seine Erzeugungsrate im Stoßraum.

Zur Analyse wurde das Massenspektrometer ( $60^\circ$ -Sektorfeld mit fester Beschleunigungsspannung) mit den als Fragment auftretenden stabilen Verbindungen geeicht. Nur das Massenspektrum von  $C_4H_2$  wurde Tabellen<sup>6</sup> entnommen. Über die Massenspektren der Radikale  $CH_3$  und  $C_3H_3$  lagen eigene frühere Messungen vor. Die Empfindlichkeiten für  $CH_3$  und  $CH_4$ ,  $C_3H_3$  und  $C_3H_4$ ,  $C_6H_4$  und  $C_6H_6$  sowie  $C_6H_2$  und  $C_6H_6$  wurden willkürlich gleichgesetzt, für H ein Ionisierungsquerschnitt von 70% des  $H_2$ -Wertes angenommen.

Zur Berechnung der Erzeugungsraten aus den Dichten wird vorausgesetzt, daß die Fragmente im Augenblick der Ionisation thermische Geschwindigkeit haben<sup>2</sup>.

Um zumindest gewisse Typen von Wandreaktionen auszuschließen, wurde für alle Bruchstücke etwa 2–3 V oberhalb ihres IP der lineare Zusammenhang zwischen Druck im Vorratsbehälter (und damit Dichte im Stoßraum) und Signalgröße untersucht und bestätigt.

## Meßergebnisse und Diskussion

### a) Benzol

Tab. 1 zeigt die Meßergebnisse für Benzol. In der 2. Spalte ist das normale Massenspektrum (Ionspektrum), bezogen auf  $C_6H_6^+ = 100$ , aufgeführt. Die 3. Spalte zeigt die aufgefundenen neutralen Fragmente und die relativen Wirkungsquerschnitte für ihre Erzeugung, ebenfalls bezogen auf  $C_6H_6^+ = 100$ . Der Anschluß der 3. an die 2. Spalte erfolgt nach einem in<sup>2</sup> näher erläuterten Verfahren (Gasdichtemodulation). In der 4. Spalte sind die IP der Fragmente aufgeführt und zum Vergleich auch die gemessenen Energien (AP), die zur Erzeugung des betreffenden Ions unmittelbar aus Benzol erforderlich sind. Die Ionisierungspotentiale definieren die Fragmente in den meisten Fällen eindeutig.

<sup>6</sup> A. P. I. Mass Spectral Data.

Fragment	Ion	neutral	IP bzw. AP (eV)	
$C_6H_6$	100,0			
$C_6H_5$	16,5	<0,2	$14,24 \pm 0,1$	AP aus $C_6H_6$
$C_6H_4$	6,3	2,2	$9,50 \pm 0,1$	IP
			$14,24 \pm 0,1$	AP aus $C_6H_6$
$C_6H_3$	1,8			
$C_6H_2$	4,8	1,4	$9,83 \pm 0,1$	IP
			$23,75 \pm 0,25$	AP aus $C_6H_6$
$C_6H$	1,2			
$C_5H_3$	2,4			
$C_5H_2$	0,6			
$C_4H_4$	18,6	7,8	$10,10 \pm 0,15$	IP
			$15,25 \pm 0,3$	AP aus $C_6H_6$
$C_4H_3$	17,8			
$C_4H_2$	13,8	8,9	$10,30 \pm 0,25$	IP
			$19,5 \pm 2,5$	AP aus $C_6H_6$
$C_4H$	1,6			
$C_3H_4$	0,4	3,7	$10,30 \pm 0,1$	IP
$C_3H_3$	11,8	6,0	$8,66 \pm 0,5$	IP
			$15,25 \pm 0,4$	AP aus $C_6H_6$
$C_3H_2$	3,1			
$C_3H$	1,3			
$C_2H_4$	1,2	4,9	$10,44 \pm 0,1$	IP
$C_2H_3$	2,3			
$C_2H_2$	2,7	65	$11,44 \pm 0,1$	IP
$CH_3$	0,3	7,1	$9,78 \pm 0,1$	IP
$H_2$	3,2	61	14,7	IP angeregt
H	0,2	24	13,5	IP

Tab. 1. Neutrale und ionisierte Bruchstücke aus  $C_6H_6$ .

Über die Genauigkeit der in Spalte 3 angegebenen Zahlen lassen sich nur schwierig sichere Aussagen machen. Wir glauben annehmen zu können, daß die Fehler nicht größer als etwa 50% sind. Ein Maß für die Konsistenz der Zahlen der Tabelle erhält man, wenn man unter Zuhilfenahme plausibler Zerfalls-schemata Bilanzen für die einzelnen Fragmente aufstellt; z. B. müssen sich zu den 65 neutralen  $C_2H_2$ -Fragmenten die komplementären Bruchstücke und ihre Folgeprodukte im Neutral- und Ionenspektrum auffinden lassen.

Das Benzolspektrum zeigt einen charakteristischen Unterschied gegenüber den früher gemessenen Spektren von gesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>2,3</sup>: Während bei diesen die Ionisation (mit evtl. anschließendem Zerfall) etwa ebenso häufig ist wie der Zerfall eines angeregten Moleküls in ungeladene Bruchstücke, sind die Ionisierungsprozesse beim Benzol mindestens 5-mal häufiger als die rein neutralen Zerfälle!

Bemerkenswert ist das Auftreten des  $CH_3$  mit beträchtlicher Intensität im Neutralspektrum (im Gegensatz zum Ionenspektrum), das zu seiner Bildung eine Umlagerung des angeregten Benzolmoleküls erfordert. Neben dem  $CH_3$  treten an Radikalen nur

$C_3H_3$  und H auf. Das IP des  $C_6H_4$  stimmt gut mit den Werten überein, die andere Autoren<sup>7,8</sup> an durch thermische Zersetzung erzeugtem Benzin gemessen haben. Diese Übereinstimmung spricht dafür, daß auch das durch Elektronenstoß erzeugte  $C_6H_4$  Ringstruktur hat. Ob  $C_6H_2$  Ring- oder Kettenstruktur besitzt, können wir nicht entscheiden.

Die IP bestätigen die bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen gemachte Erfahrung, daß die Fragmente im allgemeinen keine erhebliche Anregungsenergie besitzen. Eine Ausnahme bildet auch hier das  $H_2$ , dessen IP um 0,7 eV unter dem Ionisierungspotential des  $H_2$  im Schwingungsgrundzustand liegt. Angeregt ist möglicherweise auch das  $C_4H_2$ ; der spektroskopische Wert des IP ist 0,45 eV höher als der von uns gemessene.

### b) Fluorbenzol und Toluol

In Tab. 2 und 3 sind die neutralen Bruchstücke von Fluorbenzol und Toluol mit ihren IP angegeben. Die relativen Häufigkeiten wurden nur qualitativ bestimmt. Auffällig ist das niedrige IP des HF.

Fragment	Häufigkeit	IP (eV)
$C_6H_3F$	1	$9,65 \pm 0,15$
$C_6H_4$	2	$9,80 \pm 0,15$
$C_6H_2$	1	$9,80 \pm 0,15$
$C_4H_3F$	1	$9,85 \pm 0,15$
$C_4H_4$	0	
$C_4HF$	1	$9,80 \pm 0,15$
$C_4H_2$	3	$10,40 \pm 0,15$
$C_3H_4$	1	$10,00 \pm 0,15$
$C_3H_3$	1	$8,8 \pm 0,4$
$C_2H_3F$	1	$10,20 \pm 0,15$
$C_2H_4$	1	$10,75 \pm 0,15$
$C_2HF$	1	$11,30 \pm 0,15$
$C_2H_2$	3	$11,35 \pm 0,10$
$CH_2F$	1	$9,10 \pm 0,15$
$CH_3$	1	$9,65 \pm 0,20$
HF	1	$15,90 \pm 0,15$ angeregt
$H_2$	2	$14,70 \pm 0,15$ angeregt
H	1	$14,0 \pm 0,5$
$C_6H_5$		$14,50 \pm 0,15$ AP aus $C_6H_5F$

Tab. 2. Neutrale Bruchstücke aus  $C_6H_5F$ . 3=große, 2=mittlere, 1=kleine, 0=sehr kleine Häufigkeit.

### c) Ionisierungspotentiale

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, das Phenyl-Radikal durch Elektronenstoß zu erzeugen.

<sup>7</sup> I. P. FISHER u. F. P. LOSSING, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1018 [1963].

<sup>8</sup> H. F. GRÜTZMACHER u. J. LOHMANN, Mass Spectroscopy Group Meeting, Chemistry Dept., University of Birmingham (Sept. 13th–15th, 1966).

Fragment	Häufigkeit	IP (eV)
$C_6H_6$	3	$9,00 \pm 0,15$
$C_6H_6$	2	$9,35 \pm 0,15$
$C_6H_4$	2	$9,50 \pm 0,15$
$C_6H_2$	1	$9,9 \pm 0,2$
$C_4H_6$	0	
$C_4H_4$	1	$9,00 \pm 0,15$
$C_4H_2$	3	$10,35 \pm 0,15$
$C_3H_6$	1	$10,10 \pm 0,15$
$C_3H_4$	2	$10,45 \pm 0,15$
$C_3H_3$	1	$8,65 \pm 0,3$
$C_2H_4$	1	$10,35 \pm 0,15$
$C_2H_2$	3	$11,45 \pm 0,10$
$CH_3$	2	$9,70 \pm 0,15$
$CH_2$	1	$11,4 \pm 0,5$
$H_2$	2	$14,60 \pm 0,15$ angeregt
H	1	$13,60 \pm 0,15$

Tab. 3. Neutrale Bruchstücke aus  $C_6H_5CH_3$ .

Neben den oben angeführten Verbindungen wurden untersucht: Jodbenzol, Diphenyl, Azobenzol und Anisol. In keinem Fall trat  $C_6H_5$  auf, während  $C_6H_4$  und gegebenenfalls  $C_6H_6$  stets gefunden wurden. Zum Erfolg führte schließlich die Messung an Antimontriphenyl. Für das Ionisierungspotential des  $C_6H_5$  ergab sich als Mittelwert aus neun Messungen:

$$9,35 \pm 0,15 \text{ eV.}$$

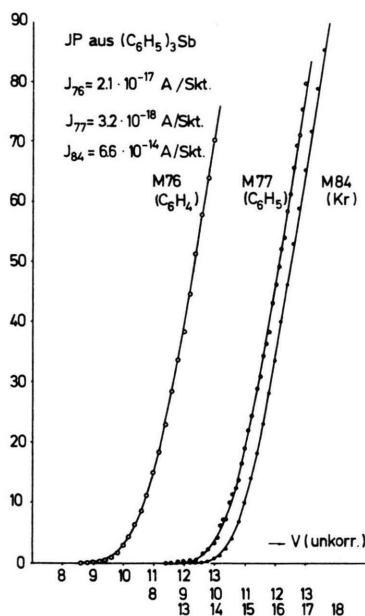


Abb. 1. IP-Kurven für  $C_6H_5^+$  und  $C_6H_4^+$ .

<sup>9</sup> I. P. FISHER, T. F. PALMER u. F. P. LOSSING, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2741 [1964].

In einer anderen Arbeit<sup>9</sup> wurde 9,20 eV gefunden.

Besondere Sorgfalt wurde weiter auf die Bestimmung der IP von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> verwandt, die besonderes Interesse beanspruchen können. Für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ergab sich als Mittelwert aus 18 Messungen aus 8 verschiedenen aromatischen Molekülen:

$$9,50 \pm 0,15 \text{ eV}$$

und für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> als Mittelwert aus 6 Messungen an 3 verschiedenen Molekülen:

$$9,85 \pm 0,15 \text{ eV.}$$

Abb. 1 zeigt die Meßkurven für die IP von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, die durch Elektronenstoß aus Antimontriphenyl gebildet wurden.

Herrn Prof. W. PAUL, der diese Arbeit zu jeder Zeit unterstützt und gefördert hat, danken wir für anregende Diskussionen.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

## Mass Spectrometry: The Shapes of "Meta-Stable Peaks"

J. H. BEYNON and A. E. FONTAINE

Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division, Blackley, Manchester, England

(Z. Naturforschg. **22 a**, 334—346 [1967]; received 26 November 1966)

The effect on the shape of "metastable peaks" arising from decompositions throughout the whole flight path in a mass spectrometer is considered. The effects of discriminations against product ions are calculated; the effects of finite beam dimensions, angular spreading and kinetic energy of separation of fragments during the decomposition are discussed theoretically and illustrated by practical examples.

"Meta-stable peaks" are defined as peaks arising in mass spectra due to decomposition of meta-stable ions during their flight through the mass spectrometer tube. They are recognisable in mass spectra not only from the fact that they appear at non-integral mass numbers, but also because they are more diffuse than the normal mass peaks due to ions which travel the whole length of the spectrometer without decomposition. The shapes of "meta-stable peaks" are sometimes difficult to observe because of the overlap which occurs with normal peaks in the same region of the mass spectrum. Fig. 1 shows part of the mass spectrum of 2-ethyl piperidine including the region below mass 12. In this region of the spectrum there is little interference from normal mass peaks and the shapes of the "meta-stable peaks" can be more easily observed. It can be seen that the peaks are of varying widths and shapes. Although the shape of most "meta-stable peaks" observed in the mass spectra of organic compounds is roughly Gaussian, even these peaks differ widely in width.

In addition, peaks having "flat tops"<sup>1</sup> or "dished tops"<sup>2</sup> as well as more complex asymmetric shapes are often observed, sometimes in the same mass spectrum.

There have been several previous papers dealing with "meta-stable peaks". BARBER and ELLIOTT<sup>3</sup> have discussed the relative sensitivities of single and double focussing geometries in the detection of daughter ions from meta-stable decompositions occurring in the region immediately preceding the magnetic analyser. The exact position at which "meta-stable peaks" appear on the mass scale has been discussed by MOMIGNY<sup>4</sup> and FLOWERS<sup>5</sup>. In these laboratories we have considered<sup>1</sup> the effect on peak shape of decompositions which involve kinetic energy of separation of the fragments, but the treatment was a simplified one in which energy release only along the direction of motion of the ions was considered. The width of a "flat topped meta-stable peak" can be correlated with the energy released but there was no discussion of the detailed shape of the

<sup>1</sup> J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS, and A. E. WILLIAMS, Z. Naturforschg. **20 a**, 180 [1965].

<sup>2</sup> W. HIGGINS and K. R. JENNINGS, Trans. Faraday Soc. **62**, 97 [1966].

<sup>3</sup> M. BARBER and R. M. ELLIOTT, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics. Committee E. 14 A.S.T.M. Montreal, June 1964.

<sup>4</sup> J. MOMIGNY, Private Communication 1964.

<sup>5</sup> M. C. FLOWERS, Chem. Comm. 235 [1965].